

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-253420

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

G01N 30/06

G01N 30/46

G01N 30/88

(21)Application number : 06-045803

(71)Applicant : HAYAKAWA KAZUICHI

MIYAZAKI GENICHI

SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 16.03.1994

(72)Inventor : HAYAKAWA KAZUICHI

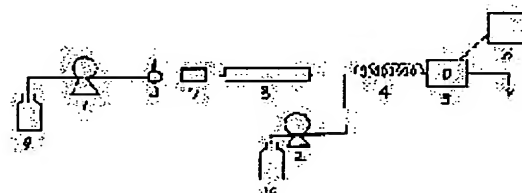
MIYAZAKI GENICHI

## (54) DINITROALLENE ANALYZER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently reduce dinitroallene (DNPAH) online by reducing the dinitroallene to diaminoallene (DAPAH) by a metal catalyst column, separating it and then detecting it.

CONSTITUTION: When extracted liquid, etc., of atmospheric dust is, for example, analyzed, a moving phase of a moving phase reservoir 9 is sent to a metal catalyst column 7, a separate column 8 by a moving phase sending pump 1, set to a steady state, and a sample is then introduced from a sample introducing unit 3. Dinitroallene (DNPAH) in the sample is reduced to diaminoallene (DAPAH) by the column 7, separated by the column 8, and eluted. This eluate is mixed with reaction reagent steadily sent by a reaction solution pump 2 by a reactor 4 to emit a light. This is detected by a chemical emission detector 5, its intensity is converted to an electric signal, and quantitatively calculated by a data processor 6. Thus, an infinitesimal amount of the DNPAH can be accurately measured with high sensitivity without complicated pretreatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	08.06.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	06.05.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3471069
[Date of registration]	12.09.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-09613
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	29.05.2003
[Date of extinction of right]	

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平7-253420

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/06	E			
30/46	A			
30/88	C			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-45803

(22) 出願日 平成6年(1994)3月16日

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年9月21日 社  
団法人日本分析化学会発行の「日本分析化学会 第42年  
会 講演要旨集」に発表

(71) 出願人 591193288

早川 和一

石川県金沢市本多町1-7-9

(71) 出願人 591193299

宮崎 元一

石川県石川郡野々市町本町1-42-24

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 早川 和一

石川県金沢市本多町1-7-9

(72) 発明者 宮崎 元一

石川県石川郡野々市町本町1-42-24

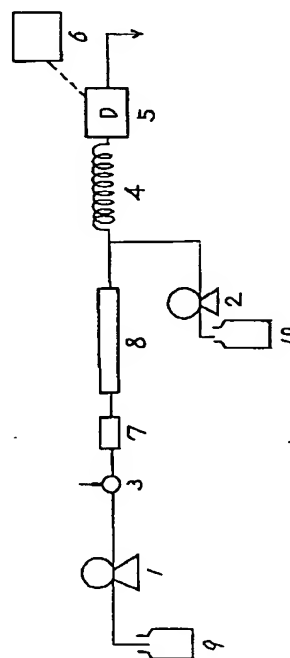
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 ジニトロアレーン分析装置

(57) 【要約】

【目的】 ジニトロアレーン (DNPAH) の還元操作をオ  
ンラインで高効率に行える装置を提供することを目的と  
する。

【構成】 本発明は、DNPAH を活性水素誘発型の金属触  
媒カラムでDPAH に還元し、それを分離カラムで分離し  
た後、検出部で検出するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジニトロアレーンを含む試料を導入する試料導入部と、試料導入部の後段に設け、ジニトロアレーンを還元する活性水素誘発型の金属触媒カラムと、前記金属触媒カラムの後段に設け、還元された成分を分離する液体クロマトグラフ用分離カラムと、分離カラム後段で分離還元成分を検出する検出部とからなるジニトロアレーン分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主に局所的な大気汚染監視のための汚染物質、ジニトロアレーンの分析方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 ジニトロアレーン (DNPAH) は、化石燃料などの燃焼の際に極微量生成すると考えられており、通常大気粉塵に付着した状態で存在する。DNPAH の変異原性は極端に高く、一般に変異原性の高さで恐れられているモノニトロアレーン (MNPAH) と比して存在量は  $1/100$  程度であるものの変異原性は逆に  $100$  倍以上であると言われている。

【0003】 このため、大気粉塵中の DNPAH の分析はかえって MNPAH の分析より大きな意義を持つと考えられ、従来ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) や蛍光検出 (FL) - 液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の手法は、感度が不足し実質的に測定が不可能であった。そのため、さらに高感度に DNPAH を分析する方法の開発が望まれ、本件発明者らにより化学発光 (CL) - HPLC が開発された。これは、例えばエアースンプラーなどで吸引された大気をフィルターに通し、表面に堆積した粉塵を適当な溶媒で抽出した後、還元剤を添加して DNPAH を発光強度の強いジアミノアレーン (DAPAH) に還元し、これを CL-HPLC に付すことにより DNPAH を分析するものである。

【0005】 しかし、この方法においても、DNPAH の還元を用手法的に行う必要があるため、前処理操作が煩雑となる上、還元生成物である DAPAH の不安定性のために分析精度が低下するという課題が生じていた。

【0006】 そこで、本発明は、DNPAH の還元操作をオンラインで高効率に行える装置を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、試料導入部から還元操作を行っていない試料を注入した後、分離カラムに至る部分に還元手段を設置することにより、還元操作を高効率にオンライン化することが可能であることを見出し、

本発明をなすに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、DNPAH を含む試料を導入する試料導入部と、試料導入部の後段に設け、DNPAH を還元する活性水素誘発型の金属触媒カラムと、前記金属触媒カラムの後段に設け、還元された成分を分離する液体クロマトグラフ用分離カラムと、分離カラム後段で分離還元成分を検出する検出部とからなる装置を提供することを目的とする。

【0009】 ここで、試料導入部は、公知のインジェクタ、例えばサンプルインジェクタ 7125、オートインジェクタ SIL-10A (いずれも島津製作所製) を用いることができる。

【0010】 金属触媒カラムは、Zn、Cd などの金属触媒を充填したカラムで、充填する金属は特に限定されないが、毒性を考慮すると、毒性の低い Zn が好ましい。

【0011】 分離カラムは、充填剤として ODS を充填したカラムが好ましく、移動相は例えば、分離カラムとして ODS を用いるときは、イミダゾール・HClO<sub>4</sub> 緩衝液とアセトニトリルの混液を用いるのが好ましい。

【0012】 検出部としては、化学発光検出器、電気化学検出器、蛍光検出器などを用いることができるが、感度の点で化学発光検出器が好ましい。

## 【0013】

【作用】 本発明は、DNPAH を金属触媒カラムで DAPAH に還元し、それを分離カラムで分離した後、検出部で検出するものである。

## 【0014】

【実施例】 本発明装置のブロックダイアグラムを図 1 に示す。図 1 中、1 は移動相送液ポンプ、2 は反応液送液ポンプ、3 は試料導入部、4 は反応器、5 は化学発光検出器、6 はデータ処理器、7 は金属触媒カラム、8 は分離カラム、9 は移動相溜、10 は反応試薬溜を各々示す。

【0015】 以上の構成において、例えば大気粉塵の抽出液などを分析するときは、先ず移動相送液ポンプ 1 により移動相溜 9 の移動相を金属触媒カラム 7、分離カラム 8 に送り定常状態とした後、試料導入部 3 より試料を導入する。試料中の DNPAH は金属触媒カラム 7 で DAPAH に還元された後、分離カラム 8 で分離・溶出される。なお、金属触媒カラム 7 における DNPAH の還元において、還元用いられる金属触媒カラム 7 は、移動相溜 9 の移動相雰囲気下で効率よく目的成分を還元することが可能なものである必要があり、例えば広く還元カラムとして使用されている白金-ロジウム系のカラムは使用できない。

【0016】 カラムからの溶出液は、反応液送液ポンプ 2 により定常的に送液されてきた反応試薬と反応器 4 で混合されることにより発光し、化学発光検出器 5 において検出される。発光強度は電圧信号に変換された後デー

3

タ処理器 6 に送られ、定量計算がなされる。

【0017】次の条件に基いて本発明の有用性を調べた。

＜実験条件＞

金属触媒カラム：亜鉛充填カラム（1 cm×4.0 mm i. d.）

移動相：10 mM イミダゾール・HClO<sub>4</sub> 緩衝液（pH 6.8）

：アセトニトリル＝57：43（v/v）

移動相流速：1 ml/ml

分離カラム：Cosmosil 5 C<sub>18</sub>（4.6 mm I.D. × 25 cm）

カラム温度：50℃

発光試薬：0.04 mM TCPO/15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

／アセトニトリル

発光試薬流速：1 ml/ml

＜結果＞図 2 に上記実験条件で分析したクロマトグラムを示す。図 2 中 a が 1, 6-ジニトロピレン（DNP）、b が 1, 8-DNP、c が 1, 3-DNP、d が 2-フルオロ-7-ニトロフルオレン（FNF）、e が 1-ニトロピレン（1-NP）を示す。この図より、1, 3-, 1, 6-, 1, 8-DNP が良好に分離・検出されている上、FNF, 1-NP も同時に測定されていることがわかる。

【0018】また、対比のため、金属触媒カラムと分離

4

カラムの順序を入れ替え（分離カラムの後段に金属触媒カラムを設置する）で DNPAH を分析した結果を図 3 に示す。この場合には、1, 6-, 1, 8-DNP の分離が十分には行えなかった。これより、分離カラムの前段に金属触媒カラムを設置し、DPAH として分離カラム内で分離する方が、DNPAH として分離するより DNPAH の異性体分離の点で遥かに好ましいことがわかった。なお、図 2、3 の横軸は溶出時間、縦軸は信号強度を示す。

【0019】

10 【発明の効果】本発明によれば、きわめて微量の DNPAH を煩雑な前処理を行うことなく、高感度、高精度に測定することが可能となった。また、排ガス中の変異原性物質の測定などに応用することが可能であり、大気汚染対策上非常に有用な装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の装置ブロックダイアグラム

【図 2】本発明の装置により DNPAH を分析したクロマトグラム

20 【図 3】金属触媒カラムと分離カラムの順序を入れ替えて DNPAH を分析したクロマトグラム

【符号の説明】

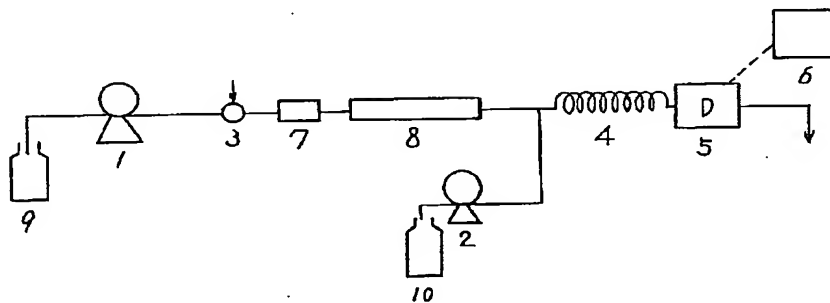
3：試料導入部

5：化学発光検出器

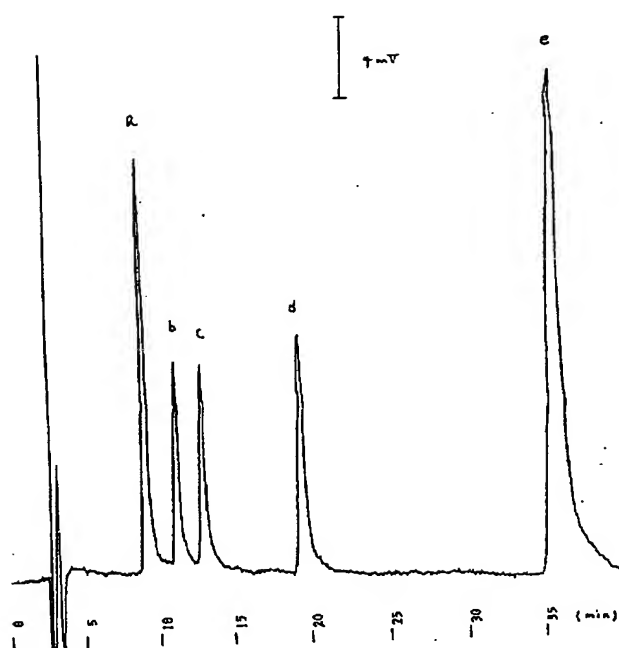
7：金属触媒カラム

8：分離カラム

【図 1】



【図2】



【図3】

